

105
XP-002143603

AN - 1984-033223 [06]

AP - JP19820105940 19820618

CPY - MATU

DC - E15 E17 L03 M14

FS - CPI

IC - C23F11/10 ; G11B5/72

MC - E10-J02A E10-J02C4 L03-B02A M14-K

PA - (MATU) MATSUSHITA ELEC IND CO LTD

PN - JP58222441 A 19831224 DW198406 003pp

PR - JP19820105940 19820618

XA - C1984-014116

XIC - C23F-011/10 ; G11B-005/72

XP - N1984-024931

AB - J58222441 Recording medium has, on nonmagnetic substrate, oxygen-contg. ferromagnetic metal thin layer, with rust preventive agent comprising unsatd. aliphatic or alicyclic cpd. adhered on the thin layer. Corrosion resistance in high moisture is improved.

- In an example, CoNi alloy (Ni=20 wt.%) was obliquely vapour-deposited in 1000 angstroms thickness on 10 micron thick PET film at 5 x 10 power (-5) torr by introducing O2 gas at rate of 0.3 l/min. and treating with electron beam. Oxygen content in the CoNi alloy was 10 atom.%. Rust preventive agent e.g. 1,5-hexadiene was dissolved in ethylalcohol, acetone or toluene. The soln. was coated in amt. of 10-100 mg/sq.m. on the CoNi layer.

- Examples of the unsatd. aliphatic cpd or alicyclic cpd. are 1,5-hexadiene, 2,4-hexadiene, 2,5-dimethyl-1,5-hexadiene, 1,6-heptadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, isoprene, 3-methyl 2,4-hexadiene, 1-heptene, 1-octene, 1-decene, cyclopentadiene, cyclohexene, 1-methyl-1-cyclohexene, cyclooctene, 1,5-cyclo octadiene, norbornene, etc.(0/0)

IW - CORROSION RESISTANCE MAGNETIC RECORD MEDIUM TREAT AGENT CONTAIN UNSATURATED ALIPHATIC ALICYCLIC COMPOUND

IKW - CORROSION RESISTANCE MAGNETIC RECORD MEDIUM TREAT AGENT CONTAIN UNSATURATED ALIPHATIC ALICYCLIC COMPOUND

NC - 001

OPD - 1982-06-18

ORD - 1983-12-24

PAW - (MATU) MATSUSHITA ELEC IND CO LTD

TI - Corrosion resistant magnetic recording medium - is treated with agent contg. unsatd. aliphatic or alicyclic cpd

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-222441

⑤ Int. Cl.³
G 11 B 5/72
// C 23 F 11/10

識別記号 庁内整理番号
6835-5D
7128-4K

④ 公開 昭和58年(1983)12月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 磁気記録媒体

⑮ 特 願 昭57-105940
⑯ 出 願 昭57(1982)6月18日
⑰ 発 明 者 尾崎伸司
門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑱ 発 明 者 山本一志
門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内
⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社
門真市大字門真1006番地
⑳ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

磁気記録媒体

2、特許請求の範囲

非磁性基板上に酸素を含む強磁性金属薄膜を形成し、かつ上記強磁性金属薄膜に不飽和の脂肪族および脂環式化合物を主成分とする防錆剤を付着せしめたことを特徴とする磁気記録媒体。

3、発明の詳細な説明

本発明は高湿度中での耐食性が改善された強磁性金属薄膜型磁気記録媒体に関する。

ポリエステル、ポリイミド等のプラスチックフィルムや、アルミ板、ガラス板等の非磁性材料から成る基板の表面に、真空中で蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング等によりFe、Ni、Coあるいはそれらの合金を主体とし酸素を含む強磁性薄膜を形成せしめた磁気記録媒体は、ビデオ信号記録のとき高密度記録に適したものであるが、強磁性金属薄膜の膜厚が0.05~0.5μmと小さいために高湿度中、とくに温度変化が大き

く結露が発生するような環境下で放置された場合表面に腐食を生じやすく、その腐食がある程度進行すると、電磁変換特性に影響を及ぼし、またヘッドタッチ、耐摩耗性等の実用特性を劣化させる。この腐食を防錆剤で抑制する場合、ヘッド・磁性層間のスペーシングロスの関係で磁性層表面に形成し得る保護膜の厚さにも厳しい制限があるため数分子層程度の付着または吸着で充分効果のある防錆剤が望まれていた。Fe、Ni、Coあるいはそれらの合金を主体とし酸素を含む強磁性薄膜はそれらの純金属から成る薄膜に比べて抗磁力が高く、耐食性も秀れているものであるが、酸素が含有されていること、すなわち部分的に酸化されているために、防錆効果を発揮する材料―防錆剤―もFe、Co、Ni等のバルク金属に用いられる公知のものが必ずしも適当とはいえず、実際それらの防錆剤を適用してみると、逆に腐食を促進させる場合もあるため、新たに、酸素を含む強磁性薄膜に適合するものを探さなければならない。

そこで、本発明者らが種々検討した結果、酸素を含む強磁性薄膜に対する防錆剤として、不飽和の脂肪族および脂環式化合物を主成分とするものが適当であることを見出した。すなわち、本発明は、非磁性基板上に酸素を含む強磁性金属薄膜を形成せしめた磁気記録媒体において、上記強磁性金属薄膜に、不飽和の脂肪族および脂環式化合物を主成分とする防錆剤を付着せしめたことを特徴とするものである。

非磁性基板としては、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム等のプラスチックフィルム、アルミ板、ステンレス板などの金属板、ガラス板のような無機質の板などが用いられ、これらの上に直接あるいは非磁性薄膜層を介して、微量の酸素ガスの存在する真空中で蒸着、スパッタ、イオンプレーティングなどの方法で斜めあるいは垂直柱状結晶から成る厚さ $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の Co 、 Fe 、 $\text{Fe}-\text{Ni}$ 、 $\text{Co}-\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}-\text{Co}$ 、 $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Co}$ 等を主体とし、酸素を磁性金属との原子比で3~45%含有する単層あるいは多層

の強磁性薄膜を形成せしめたものに不飽和の脂肪族および脂環式化合物を主成分とする防錆剤を適用する。

本発明における不飽和の脂肪族および脂環式化合物とは、1,5-ヘキサジェン、2,4-ヘキサジェン、2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジェン、1,6-ヘプタジェン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジェン、イソブレン、3-メチル-2,4-ヘキサジェン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、シクロペンタジェン、シクロヘキセン、1-メチル-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、1,5-シクロオクタジェン、ノルボルネン等がある。

そして、本発明における防錆剤は、これらの単体あるいは2種以上の混合体を主体とし（望ましくは少くとも80%以上含有）必要に応じて、不飽和の脂肪族および脂環式化合物以外の有機化合物、たとえば、ナフトール類、ハイドロキノン類、アセトフェノン類、キノン類等を少量添加したものである。

これらの防錆剤は、強磁性薄膜の少くとも表面、可能であれば内部、あるいは強磁性薄膜が形成されている下地との界面に接する状態で存在せしめることにより、その効果を発揮せしめる。その適量は磁気記録媒体1 m^2 当り $0.5 \sim 500 \text{mg}$ 程度である。具体的な存在のさせ方としては、防錆剤をそれ自体、あるいは高分子化合物等の被膜形成能を有するものに混合せしめた状態で必要ならば溶剤で希釈して強磁性薄膜表面に塗布する方法、防錆剤の蒸気を強磁性薄膜表面にあてる方法、さらに、磁気記録媒体がテープ状である場合にはその裏面に存在せしめておきテープが巻込まれたとき強磁性薄膜表面に転写せしめるようにする方法、等公知の手段を用いることができる。また、防錆剤と共に、通常の潤滑剤、帯電防止剤等の添加剤を用いることも可能である。

次に具体的に本発明の実施例について説明する。

厚さ $1.0 \mu\text{m}$ のポリエステルフィルムを円筒キヤンの周而上に粉わせて $5 \times 10^{-5} \text{Torr}$ の真空度で酸素ガスを 0.3 l/mm の速度で導入して電子ビ

ーム加熱により溶解した CoNi 合金（Ni含有量20wt%）を連続斜め蒸着（低入射角度成分 30° 以下カット）し、厚さ 1000 \AA の酸素含有 CoNi 強磁性薄膜をフィルム上に形成せしめたもの（試料A）と、上記と類似の条件で真空度 $5 \times 10^{-5} \text{Torr}$ 、酸素ガス導入なしで酸素を含有せしめない CoNi 強磁性薄膜を形成せしめたもの（試料B）を用意した。膜中の酸素量をオージェ電子分光分析法を主体に測定した結果、試料Aの膜中の平均酸素量はCoとNiに対する原子数比 $(\frac{\text{O}}{\text{Co+Ni}} \times 100)$ で10%であり、試料Bのそれは1%以下であった。これらの試料表面に不飽和の脂肪族および脂環式化合物を主成分とする防錆剤をエチルアルコール、アセトン、トルエン等に溶解せしめて塗布乾燥（塗布量は $10 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ となるよう調節した。）したのちに 50°C 、90%R.H.雰囲気中に放置し、その間、定期的に取り出し顕微鏡観察することにより錆発生状態を調べた。その結果を次の表に示す。

特開昭58-222441(3)

～55wt%)では同様であり、Co薄膜、FeNi
薄膜、Fe-Co薄膜等においても類似していた。

なお、防錆を施さない未処理品は、試料A、Bともに1週間以内に錆が発生した。

以上に説明したように本発明によると高湿度中での耐食性を容易に改善することができる。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

実施例 NO.	防 錆 剤	錆 発 生 状 況	
		試 料 A	試 料 B
1	1,5-ヘキサジエン	6週間で発生せず	1週間以内に発生
2	2,4-ヘキサジエン	"	"
3	1,6-ヘプタジエン	"	"
4	2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン	6週間後に発生	"
5	イ ソ プ レ ン	"	"
6	2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエン	"	"
7	3-メチル-2,4-ヘキサジエン	"	"
8	1-ヘプテン	"	"
9	1-オクテン	"	"
10	1-デセン	"	"
11	シクロペンタジエン	"	"
12	シクロヘキセン	"	"
13	シクロオクテン	"	"

表より明らかなように、不飽和の脂肪族および脂環式化合物を主成分とする防錆剤は酸素を含むCoNi薄膜に対し防錆効果大であった。この効果は、酸素含有量3～4.5%のCoNi薄膜(Ni10

PTO: 2001-1820

Japanese Published Unexamined Patent Application (A) No. 58-222441, published December 24, 1983; Application Filing No. 57-105940, filed June 18, 1982; Inventor(s): Shinji Ozaki et al.; Assignee: Matsushita Electric Corporation; Japanese Title: Magnetic Recording Medium

MAGNETIC RECORDING MEDIUM

CLAIM(S)

A magnetic recording medium, wherein an oxygen-containing ferromagnetic metal thin film is formed on a non-magnetic substrate, and a rust-preventive agent primarily composed of unsaturated aliphatic and alicyclic compounds is attached to said ferromagnetic metal thin film.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention pertains to a ferromagnetic metal thin film type magnetic recording medium that has improved corrosion resistance against high humidity. A magnetic recording medium made by forming an oxygen-containing ferromagnetic thin film by sputtering, vapor-depositing, or ion plating Fe, Ni, Co, or their alloys in vacuum on the surface of a substrate made of non-magnetic material, such as a plastic film, e.g., polyester or polyimide, an aluminum sheet, or glass sheet, is suited for high density recording such as video signal recording. However, its ferromagnetic metal thin film is as thin as 0.05-0.5 μm , so its thermal change is drastic particularly in highly humid environment, and its surface tends to be

corroded if it is left in an environment where humidity generates condensation. If the corrosion progresses to a certain extent, it negatively affects the electromagnetic conversion characteristics and deteriorates the useful characteristics such as head touch and abrasion resistance. In case when this corrosion is prevented by a rust-preventing agent, it is preferred to use such a rust-preventing agent that works effectively when absorbed or attached to a few molecular layer since the protection film formed on the magnetic layer surface has a limited thickness due to a spacing loss between the head and magnetic layer. An oxygen-containing ferromagnetic thin film composed of Fe, Ni, Co or their alloys has high anti-magnetic force relative to a thin film made of these metals and is excellent in corrosion resistance. But, since it contains oxygen, in other words, since it is partially oxidized, the rust-preventive material -a rust-preventive agent- that is generally used for bulk metals, such as Fe, Co, and Ni, is not necessarily appropriate. When such a rust-preventive agent was actually used, it rather accelerated the corrosion. Therefore, it has come to be necessary to search for the agent that is suited for use in an oxygen-containing ferromagnetic thin film.

The inventors of the present invention, after having studied various sources, have found that an agent primarily composed of unsaturated aliphatic and alicyclic compounds is suited for the rust-preventive agent for the oxygen-containing ferromagnetic thin film. More specifically, the present invention presents a

magnetic recording medium having on its surface an oxygen-containing ferromagnetic metal thin film attached by a rust-preventive agent primarily composed of unsaturated aliphatic and alicyclic compounds.

As for the non-magnetic substrate, an inorganic sheet, such as a plastic film, e.g., polyester or polyimide film, a metal sheet such as an aluminum sheet or stainless sheet, or a glass sheet, can be used. Directly or via a non-magnetic thin film layer, a single layer or multilayer ferromagnetic thin film is formed, and a rust-preventing agent primarily composed of unsaturated aliphatic and alicyclic compound is applied to it. As for the formation of the ferromagnetic thin film, a single or multi layer film containing oxygen by 3-45% to the amount of magnetic metal, primarily composed of Co, Fe, Fe-Ni, Co-Ni, Fe-Co, or Fe-Ni-Co, and structured in diagonal or vertical columnar crystal structure is formed on said substrate up to 0.05 - 0.5 μm in vacuum containing a minute amount of oxygen by a sputtering, vapor deposition, or ion-plating method.

The unsaturated aliphatic and alicyclic compounds used in the present invention are 1.5 hexadiene, 2.4-hexadiene, 2.5-dimethyl-1.5-hexadiene, 1.6-heptadiene, 2.3-dimethyl-1.3-butadiene, isoprene, 3-methyl-2.4 hexadiene, 1-heptene, 1-oxtane, cyclopentadiene, cyclohexane, 1-methyl-1-cyclohexane, cyclooctane, 1.5-cyclooctadiene, 1-decene, and norbornan.

The rust-preventive agent is primarily composed of one of the above or

admixture of two or more of the above (desirably containing at least 80% of the above). If necessary, an organic compound other than unsaturated aliphatic and alicyclic compounds, e.g., naphthol group, hydroquinone group, acetophenone group, and quinone group, are slightly added.

These rust-preventive agents are effective if they are present at least on the surface of the ferromagnetic thin film, inside it if possible, or in the boundary between the ferromagnetic thin film and its underlining layer. The appropriate amount of the agent is 0.5 - 500 mg per 1m² of the magnetic recording medium. As for the method to attach the agent to the film, there is a method wherein the rust-preventive agent itself, or by mixing it in a substance having the film forming capability such as high polymer compound, if necessary, by diluting it in a solvent, is coated on the ferromagnetic thin film surface. There is other method, wherein the steam of the rust-preventing agent is applied to the ferromagnetic thin film surface. There is another method, wherein the agent is coated on the back surface of the tape if the magnetic recording medium is a tape and is transferred to the magnetic thin film surface when the tape is wound. It is also possible to use general additives such as a lubricant and an antistatic agent.

The present invention is explained below with reference to the embodiment example.

A 10 μ m thick polyester film was placed along the circumferential surface of a

cylindrical can, and by introducing an oxygen gas in 5×10^{-5} Torr vacuum, a CoNi alloy (Ni content 20 wt%) melted by electron beam was diagonally deposited (Low incident angle composition 30° or below was cut.) to form a 1,000 Å thick oxygen-containing CoNi ferromagnetic thin film on the film (sample A). Also, by using the similar parameters as those mentioned above and vacuum level 5×10^{-6} Torr, a CoNi ferromagnetic thin film was formed without introducing an oxygen gas (sample B). When the oxygen amount in the film was measured primarily by an Auger electron spectral analysis method, the average oxygen content in the sample film A was 10% in Co-Ni atomic ratio ($O/Co+Ni \times 100$), but sample B had 1% or less. The rust-preventive agent primarily composed of unsaturated aliphatic and alicyclic compounds was dissolved in ethyl alcohol, acetone, or toluene, coated and dried on the surfaces of these samples (the coating amount was adjusted to 10 - 100 mg/m²). Subsequently, they were left in atmosphere with 50°C and 90% R.H., during which they were periodically moved out of the atmosphere and examined by a microscope as to whether rust has generated or not. The result is shown in the table.

embodiment example No.	Rust-preventive agents	rust generation status	
		sample A	sample B
1	1.5- hexadiene	did not generate after 5 weeks	generated within 1 week
2	2.4-hexadiene	same as above	same as above
3	1.6-heptadiene	same as above	same as above
4	2.3-dimethyl-1.3 butadiene	generated after 5 weeks	same as above
5	isoprene	generated after 5 weeks	same as above
6	2.5-dimethyl-1.5 hexadiene	generated after 5 weeks	same as above
7	3-methyl-2.4-hexadiene	generated after 5 weeks	same as above
8	1-heptane	generated after 5 weeks	same as above
9	1-octane	generated after 5 weeks	same as above
10	1-decene	generated after 5 weeks	same as above
11	cyclopentadiene	generated after 5 weeks	same as above
12	cyclohexane	generated after 5 weeks	same as above
13	cyclooctane	generated after 5 weeks	same as above

As is evident from the table, the rust-preventive agent primarily composed of unsaturated aliphatic and alicyclic compounds is effective in preventing the rust of CoNi thin film. The same applies to the CoNi thin film with oxygen content 3-45% (Ni 10-56 wt%), Co thin film, FeNi thin film, and to the Fe-Co thin film.

As for the untreated products without rust-preventive treatment, rust was generated in sample A and sample B within 1 week.

As explained above, the corrosive property in a highly humid environment can be improved.

Translations
U.S. Patent and Trademark Office
3/12/01
Akiko Smith